PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-202822

(43)Date of publication of application: 27.07.2001

(51)Int.CI.

H01B 1/22 H01B 1/00 H01L 31/04

(21)Application number: 2000-012683

(71)Applicant:

(22)Date of filing:

21.01.2000

(72)Inventor:

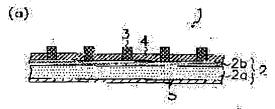
MURATA MFG CO LTD

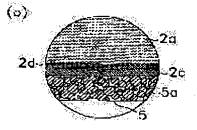
OYA HIROHISA

(54) CONDUCTIVE PASTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a conductive paste which can achieve a high efficiency of solar cell and make a contribution to making other side electrode and Si wafer thin and to low cost of Si solar cell and Si solar electrode which forms the other side electrode using the paste. SOLUTION: A conductive paste includes A1 powder having its surface covered with oxide film and organic vehicle and is used for forming the other side electrode of Si solar electrode. Average particle diameter of A1 powder is 2-10 μ m and thickness of the oxide film is 2-10 nm.





LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-202822 (P2001-202822A) (43)公開日 平成13年7月27日(2001.7.27)

(51) Int. Cl. 7		識別記号		FΙ			テーマコード(参考)
H01B	1/22			H 0 1 B	1/22	Α	5F051
	1/00				1/00	D	5G301
H01L	31/04			H 0 1 L	31/04	Н	
		and the same to war a 1997 of	o *			(A7百)	

番	木誀水	請水坝の数1	

OL

(全7頁)

(21)出願番号	特願2000-12683 (P2000-12683

平成12年1月21日(2000.1.21) (22)出願日

(71)出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 大矢 裕久

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

Fターム(参考) 5F051 AA02 CB27 DA03 FA06 FA10

FA13 FA15

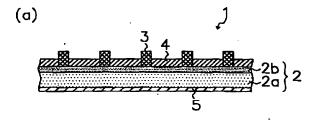
5G301 DA04 DA42 DD01

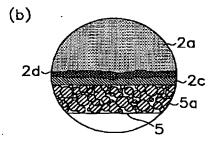
(54) 【発明の名称】 導電性ペースト

(57)【要約】

【課題】本発明の目的は、Si太陽電池の高効率を達成 できるとともに、裏面電極さらにはSiウエハの薄型化 ならびにSi太陽電池の低コスト化に寄与できる、導電 性ペーストならびにこれを用いて裏面電極を形成したS i太陽電池を提供することにある。

【解決手段】本発明の導電性ペーストは、表面が酸化皮 膜で覆われたA1粉末と有機ビヒクルとを含有し、Si 太陽電池の裏面電極形成に用いられる導電性ペーストで あって、A1粉末の平均粒子径が2~10μmで、かつ 酸化皮膜の厚みが2~10nmであることを特徴とす る。





【特許請求の範囲】

【請求項1】 Al粉末と有機ビヒクルとを含有し、S i 太陽電池の裏面電極形成に用いられる導電性ペースト であって、

前記Al粉末の平均粒子径が2~10μmで、かつ前記 A1粉末表面の酸化皮膜の厚みが2~10nmであるこ とを特徴とする、導電性ペースト。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、セラミック電子部 10 成は数分程度の短時間で完了される。 品の電極形成に用いられる導電性ペーストならびにこれ を用いて厚膜電極を形成したセラミック電子部品に関 し、特にSi太陽電池の裏面電極等の形成に好適な導電 性ペーストに関するものである。

[0002]

【従来の技術】従来より導電性ペーストは、導電粉末と ガラスフリットを有機ビヒクル中に分散させたものが用 いられており、例えばSi太陽電池の裏面電極形成に は、Siウエハに対するオーミック接触性を確保するた めに、主成分としてA1粉末を含有した導電性ペースト 20 が用いられている。

【0003】例えば図5(a)に示すように、Si太陽 電池11は、p-Si層12aとn-Si層12bとか らなるSiウエハ12と、Siウエハ12のn-Si層 12b側に形成された受光面電極13と反射防止膜14 と、Siウエハのp-Si層12a側に形成された裏面 電極15とからなる。

【0004】裏面電極15は、次のように形成される。 すなわちSiウエハ12のp-Si層12a側に、Al 粉末15aとガラスフリットを有機ビヒクル中に分散さ 30 せた導電性ペーストを用いて電極膜を形成し、これを乾 燥させ、大気雰囲気中の近赤外線炉にてA1粉末の融 点、すなわち660℃以上の温度で焼成し、有機成分を 除去してA1粉末15aを焼結させて裏面電極15が得

【0005】この焼成の際に、裏面電極15付近を拡大 した図5(b)に示すように、裏面電極15はp-Si 層12aと反応して、接合界面のp-Si層12a側に Al-Si合金層12cが形成され、さらにAl-Si 合金層12cを介してp-Si層12aの内部にAIイ 40 オンが拡散し、p⁺電解層12dが形成される。Al-Si合金層12cおよびp⁺電解層12dは、裏面電極 15のp-Si層12aに対するオーミック接触性を確 保するとともに、長波長光反射効果、電子再結合防止効 果、内部電解向上効果等によってSi太陽電池特性を向 上させる働きを持つ。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、表面が 酸化皮膜で覆われているA1粉末15aは、Siとの反 応性に乏しい。さらに、大気中で焼成した場合、その酸 50 で、Siウエハの凹凸構造に関わらずより多くのAl-

化皮膜の厚みは拡散則に従って増加するため、Siとの 反応性が一層低下する。

【0007】また、Siウエハ12の表面はテクスチャ ー構造と呼ばれる数~10μmサイズのピラミッド状の 凹凸構造を有しているため、導電性ペーストを用いて電 極膜を形成した場合、裏面電極15中のA1粉末15a とp-Si層12aとの接触点、すなわち合金反応の開 始点が減少する。また、特性に悪影響を及ぼすガラス成 分等の不純物拡散を抑制するために、裏面電極 15の焼

【0008】その結果、裏面電極15とp-Si層12 a界面の反応や拡散が十分に進行せず、図5(b)にお ける位置16において発生しているように、A1-Si 合金層12cやp⁺電解層12dの形成が十分でない領 域が生じて裏面電極の界面方向における被覆率が高まら ず、Si太陽電池V-I特性の曲線因子であるフィルフ アクター(FF)、短絡電流(Isc)、開放電圧(V o c) が向上せず、所望の変換効率 (E f f) が得られ ないという問題があった。

【0009】なお、導電性ペーストによって形成される A1-Si合金層12cやp⁺電解層12dは、裏面電 極15とp-Si層12aの界面近傍の酸素分圧の影響 を受けるため、裏面電極15の厚みに依存する性質を持 つ。すなわち、裏面電極15の厚みを薄くすると、界面 の酸素分圧が上昇して裏面電極15の反応活性が低下 し、Al-Si合金層12cやp⁺電解層12dの形成 が阻害され、上述した問題が生じる。

【0010】近年、Si太陽電池11の低コスト化を目 的としてSiウエハ12の薄型化が検討されているが、 上述のように裏面電極15を薄層化できなければ、裏面 電極15形成後の応力を低減できず、Siウエハの反り 量が増大してしまうため、Siウエハ12を薄型にする ことができないという問題があった。

【0011】本発明の目的は、上述の問題点を解消すべ くなされたもので、Si太陽電池の高効率を達成できる とともに、裏面電極さらにはSiウエハの薄型化ならび にSi太陽電池の低コスト化に寄与できる導電性ペース トを提供することにある。

[0012]

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため に、本発明の導電性ペーストは、A1粉末と有機ビヒク ルとを含有し、Si太陽電池の裏面電極形成に用いられ る導電性ペーストであって、A1粉末の平均粒子径が2 ~10μmで、かつAl粉末表面の酸化皮膜の厚みが2 ~10nmであることを特徴とする。

[0013]

【発明の実施の形態】本発明の導電性ペーストに用いら れるAI粉末の平均粒子径は、2~10μmの範囲であ る。平均粒子径が2~10μmのA1粉末を用いること

Si接触点が確保できるため、界面方向に均一な合金層 形成ができ、合金層の被覆率を高めることが可能とな る。しかしながら、A1粉末の平均粒子径が2μm未満 の場合、Al粉末中に占める酸化物の体積比率が高くな るため、電極固有抵抗の上昇に伴いSi太陽電池の配線 抵抗が増加し、Si太陽電池特性が劣化するので好まし くない。他方、A1粉末の平均粒子径が10μmを超え る場合、Al-Si接触点が十分に確保できず、合金層 の被覆率が低下する。

るA1粉末の酸化皮膜の厚みは、2~10nmの範囲で ある。AlとSiの合金反応は600℃以上の高温領域 で起こる。一般に、A1粉末を大気中で昇温した場合、 酸化皮膜の厚みは時間の放物線則に従って増加する。し たがって、Al-Si合金層の被覆率を高めるために は、合金反応の障壁となるA1粉末の酸化皮膜厚を、昇 温前の初期状態で極力薄く抑えておくことが好ましい。 酸化皮膜厚みが2~10nmのAl粉末を用いれば、広 い焼成温度範囲でAl-Si合金反応を促進することが でき、高い合金層被覆率を得ることが可能となる。しか 20 しながら、酸化皮膜厚みが2nm未満の場合、過剰な合 金反応によりA1-Siの凝集粒の発生やSiウエハの クラック等の構造欠陥を招くため好ましくない。また酸 化皮膜厚みが10nmを超える場合、上述した理由によ り、A1-Siの合金反応が促進されない。

【0015】本発明の導電性ペーストを構成するA1粉 末全体に占める本発明のA1粉末の含有量は特に限定さ れない。すなわち、目標とするSi太陽電池特性や裏面 電極の厚み、あるいは材料コストに合わせて、平均粒子 径や酸化皮膜厚みの異なるA1粉末と任意に粒子配合 し、A1電極の反応活性度を調節することが可能であ る。

【0016】本発明の導電性ペーストに含有される有機 ビヒクルは、エチルセルロースやニトロセルロースなど の繊維素系樹脂やアルキッド樹脂、アクリル樹脂をター ピネオールやカルビトール、セルソルブ等の溶剤に溶解 したもの等を適宜用いることができるが、特に限定され るものではない。

【0017】本発明の導電性ペーストは、さらにガラス フリットを適宜含有してもよい。ガラスフリットは、例 40 えばPbO-B2O3-SiO2系ガラス、Bi2O3-B2 O₃-SiO₂系ガラス等を用いることができるが、特に 限定されるものではない。

【0018】本発明のSi太陽電池の一つの実施形態に ついて図1を用いて詳細に説明する。Si太陽電池1 は、図1 (a) に示すように、p-Si層2aとn-S i層2bとからなるSiウエハ2と、受光面電極3と、 反射防止膜4と、裏面電極5とからなる。受光面電極3 および反射防止膜4は、Siウエハ2のn-Si層2b 側の主面上に形成されている。裏面電極5は、本発明の 50 2.5重量%と、ニトロセルロース樹脂とアルキッド樹

導電性ペーストがSiウエハ2のp-Si層2a側の主 面上に導電膜が形成され焼成されてなる。 なお、図1

(b) に示すように、焼成時において裏面電極5中のA 1とp-Si層2aが反応して接合界面のp-Si層2 a側にAl-Si合金層2cが形成され、Al-Si合 金層2cを介してp-Si層2aの内部にA1イオンが 拡散し、p⁺電解層2dが形成されている。

【0019】裏面電極5は、平均粒子径が2~10μm で、かつ酸化皮膜の厚みが2~10nmであるAI粉末 【0014】また、本発明の導電性ペーストに用いられ 10 5 a を含む本発明の導電性ペーストを用いて形成されて いることから、過剰な合金反応によるA1-Siの凝集 粒の発生もなく、Siウエハの凹凸構造に関わらずより 多くのA1-Si接触点が確保でき、十分な厚みを備え たAl-Si合金層2cとp⁺電解層2dが形成されて いる。

> 【0020】なお、本発明のSi太陽電池1において、 受光面電極3および反射防止膜4の形状は上述の実施形 態に限定されない。

[0021]

【実施例】まず、表1に示す平均粒子径と酸化皮膜厚み を持つA1粉末を準備し、これらを実施例1~9ならび に比較例1~5のA1粉末とした。なお、A1粉末の平 均粒子径の測定は、エタノールとイソプロピルアルコー ルの混合溶剤を分散媒体として、レーザー回折散乱式の 粒度分布計を用いて行なった。また、A1粉末の酸化皮 膜厚みは、Al粉末中の酸化物量をその比表面積で除す ことにより求めた。酸化物量は、カーボン製の坩堝に一 定量のA1粉末を秤量し空気雰囲気中で2000℃以上 に昇温、その際に発生する炭酸ガスを定量して測定し 30 た。比表面積はBET法により求めた。

[0022]

【表1】

試料		平均粒子径 (μm)	酸化皮膜厚み (nm)
	1	2.5	3.6
	2	4.0	2.8
	3	6.2	4.1
実	4	7,8	3.3
施例	5	3.0	6.5
99	6	6.1	7.7
!	7	9.2	6.7
	8	4.5	9.5
	9	8.8	9.0
	1	1.8	5.8
比	2	6.0	1.5
較	3	8.2	11.6
例	4	12.5	5.0
	5	11.3	13.4

【0023】次に、実施例1~9ならびに比較例1~5 のA1粉末70重量%と、平均粒子径が1μmで軟化点 **585℃のPbO-B₂O₃-SiO₂系ガラスフリット**

脂をαーテルピネオールに溶解してなる有機ビヒクル2 7. 5重量%とを調合し、3本ロールミルで混練して、 実施例1~9ならびに比較例1~5の導電性ペーストを 得た。

【0024】次に、所定の寸法にカットした厚み350 μmのSiウエハ上に、実施例1~9ならびに比較例1 ~5の導電性ペーストを用いてスクリーン印刷法により 電極膜を形成し、150℃で乾燥させた後、近赤外炉に おいて最高温度750℃で焼成して裏面電極を形成し、 実施例1~9ならびに比較例1~5の試験サンプルを得 10 た。なお、特性測定用に以下の3種類の試験サンプルを 作製した。

【0025】固有抵抗値測定用サンプルは、40mm× 20mmサイズのSiウエハ上に、400μm×全長2 00mmの折れ線のライン電極を形成して作製した。 固 有抵抗値は、実施例1~9ならびに比較例1~5のサン プル毎にライン電極両端間の電気抵抗値と電極厚みを測 定して求め、これを表2にまとめた。

【0026】変換効率(Eff)測定用サンプルは、p n接合で構成される14mm角のSiウエハを準備し、 n-Si面にAgからなる受光面電極を図2(a)に示 すように櫛型状に形成し、他方p-Si面にAlからな る裏面電極を図2(b)に示すように略全面に形成して 作製した。変換効率 (Eff) は、ソーラーシュミレー ターを用いて25℃, AM1. 5の条件で、実施例1~* *9ならびに比較例1~5のサンプル毎に測定し、これを 表2にまとめた。

【0027】A1-Si合金層被覆率測定用および構造 欠陥評価用サンプルとして、pn接合で構成される40 mm×20mmのSiウエハを準備し、p-Si面にA 1からなる裏面電極を厚みが50μmとなるよう略全面 に形成して作製した。構造欠陥は、裏面電極焼成後の外 観によって、AI-Si合金層の凝集粒によるフクレや 突起ならびに裏面電極のクラックを観察した。Al-S i 合金層の被覆率は、実施例1~9ならびに比較例1~ 5のサンプルを20%HC1水溶液に浸漬して裏面電極 をエッチングし、露出したAl-Si合金層の状態を光 学顕微鏡にて観察し、裏面電極との界面方向のAl-S i 合金層の被覆率を画像解析により求め、これを表2に まとめた。

【0028】また、実施例1と比較例4については、露 出したAl-Si合金層の顕微鏡写真を撮影し、それぞ れ図3と図4に示した。図3ならびに図4において、A 1-Si 合金層は白い領域で表わされ、未反応のp-Si 層は黒い斑点模様として表されている。すなわち、黒 い斑点模様の少ないものほどp-Si層がAl-Si合 金層によって被覆されていることを意味する。

[0029]

【表2】

鼣	Ħ	電極固有抵抗 (μΩ·cm)	Al-Si合金階 被覆率(%)	変換効率Eff (%)	構造欠陥	評価
	1	40	95	15.0	良好	0
	2	32	92	15,0	良好	0
i	3	24	85	14.8	良好	0
*	4	22	80	14.8	良好	0
実施	5	45	90	14.9	度好	0
(9)	в	35	86	14.7	良好	0
	7	30	70	14.8	良好	0
	8	48	78	14.6	良好	0
1	9	36	65	14.5	度好	0
	1	85	85	13.9	一部フクレ	×
Ht.	2	20	95	14.8	フクレ・突起	×
比較例	3	45	48	13.7	良好	×
例	4	25	40	13.8	良好	×
	5	40	15	13.5	良好	×

(4)

【0030】表2より、A1粉末の平均粒子径が2~1 0μmの範囲内であり、かつ酸化皮膜の厚みが2~10 nmの範囲内である実施例1~9のサンプルは、電極固 有抵抗が22~48μΩcm、Al-Si合金層の被覆 率が65%~95%、変換効率 (Eff) が14.5~ 15.0%、構造欠陥がなく全体に安定して優れ、本発 明の範囲内となった。

【0031】これに対して、A1粉末の平均粒子径が2 μm未満である比較例1のサンプルは、電極固有抵抗が が生じる構造欠陥が見られ、本発明の範囲外となった。 【0032】また、A1粉末の酸化皮膜の厚みが2nm 未満である比較例2のサンプルは、電極個有抵抗は20 μΩcmと非常に優れたが、裏面電極にフクレならびに 突起が生じる構造欠陥が見られ、本発明の範囲外となっ

【0033】また、A1粉末の酸化皮膜の厚みが10n mを超える比較例3のサンプルは、Al-Si合金層の 被覆率が48%と低く劣ったために変換効率(Eff) 85μΩcmと高く劣り、また裏面電極の一部にフクレ 50 が13.7%と低く劣り、本発明の範囲外となった。

【0034】また、AI粉末の平均粒子径が10μmを 超える比較例4のサンプルは、電極固有抵抗は25μΩ cmと低く優れたが、Al-Si合金層の被覆率が40 %と低く劣ったために変換効率 (E f f) が13.8% と低く劣り、本発明の範囲外となった。

【0035】また、A1粉末の平均粒子径が10μmを 超え、かつ酸化皮膜の厚みが10nmを超える比較例5 のサンプルは、Al-Si合金層の被覆率が15%と非 常に低く劣ったために変換効率 (Eff) が13.5% と低く劣り、本発明の範囲外となった。

【0036】以上のように本発明の導電性ペーストを用 いることによって、電極固有抵抗値を上昇させることな* *く、また焼成後の構造欠陥を招くことなくAl-Si合 金層の被覆率を向上させることができ、本発明の範囲外 の導電性ペーストに比べて、高い変換効率(Eff)が 得られることが分かった。

【0037】次に、実施例2ならびに比較例3の導電性 ペーストを用いて、厚みが20μm, 30μm, 40μ m, 50μmの裏面電極を上述したサンプルと同様に形 成して、AlーSi合金層の被覆率および変換効率(E ff)をそれぞれ測定し、これらを表3にまとめた。

10 [0038]

【表3】

特性	実施	例2	比較例3		
AI電極厚み	Al-Si合金層 被覆率(%)	変換効率 Eff (%)	A⊢Si合金層 被覆率(%)	変換効率 Eff (%)	
50 μ m	92	15.0	48	13.7	
40 μ m	84	14.9	30	13.6	
30 µ m	72	14.7	18	13.5	
20 μ m	55	14.0	12	13.2	

【0039】表3より、実施例2のサンプルは、裏面電 極の厚みが20μmと薄い場合であっても、Al-Si 合金層の被覆率が55%、変換効率(Eff)が14. 0%で実用的なSi太陽電池特性が得られた。したがっ て、裏面電極を薄層化でき、さらには応力緩和によって Siウエハを薄くすることも可能であることが示され

【0040】これに対して、比較例3のサンプルは、裏 面電極の厚みが50μmと厚い場合であっても、上述し (Eff) は13.7%であり、厚みが20μmと薄い 場合には、AlーSi合金層の被覆率は12%と極端に 低く、したがって変換効率 (Eff) も13.2%と低 く劣った。

【0041】以上のように、裏面電極の厚みが薄くなる にしたがってAl-Si合金層の被覆率が低下し、変換 効率 (Eff) が劣化する傾向があるが、本発明の導電 性ペーストを用いて裏面電極を形成すると、厚みが20 μmと薄い場合であっても、実用的なSi太陽電池とし て許容し得る変換効率が得られることが分かった。

[0042]

【発明の効果】以上のように本発明の導電性ペースト は、Al粉末と有機ビヒクルとを含有し、Si太陽電池 の裏面電極形成に用いられる導電性ペーストであって、 A1粉末の平均粒子径が2~10μmで、かつA1粉末 表面の酸化皮膜の厚みが2~10nmであることを特徴 とすることで、これを用いて裏面電極を形成したSi太 陽電池の高効率を達成できるとともに、裏面電極さらに はSiウエハ2の薄型化を可能にしてSi太陽電池1の 低コスト化に寄与できる、導電性ペーストを提供するこ 50

とができる。

【0043】また、本発明の導電性ペーストを用いて裏 面電極が形成されたSi太陽電池、例えば、n-Si層 とp-Si層を備えるSiウエハと、Siウエハのn-S i 層側の主面に形成された受光面電極および反射防止 膜と、Siウエハのp-Si層側の主面に形成された裏 面電極とからなり、裏面電極は、本発明の導電性ペース トを用いてSiウエハのp-Si層側の主面上に電極膜 が形成され焼成されてなることを特徴とするSi太陽電 たようにA1-Si合金層の被覆率は48%、変換効率 30 池は、過剰な合金反応によるA1-Siの凝集粒の発生 もなく、Siウエハの凹凸構造に関わらずより多くのA 1-Si接触点が確保でき、十分な厚みを備えたAl-Si合金層とp⁺電解層が形成され、高効率かつ低コス トを達成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一つの実施形態における導電性ペース トを用いて裏面電極を形成したSi太陽電池の断面図で あり、(a) はSi太陽電池の全体的な説明図であり、 (b) はp-Si層と裏面電極の界面を拡大した説明図 40 である。

【図2】本発明の実施例ならびに比較例における固有抵 抗値測定用サンプルの平面図であり、(a)は該サンプ ルの表面、(a)は該サンプルの裏面の説明図である。

【図3】本発明の実施例1におけるA1-Si合金層の 被覆率測定用サンプルにおいて、裏面電極方向のSiウ エハの界面を撮影した顕微鏡写真である。

【図4】本発明の比較例4におけるAl-Si合金層の 被覆率測定用サンプルにおいて、裏面電極方向のSiウ エハの界面を撮影した顕微鏡写真である。

【図5】従来の導電性ペーストを用いて裏面電極を形成

(6)

特開2001-202822

10

【図2】

したSi太陽電池の断面図であり、(a)はSi太陽電池の全体的な説明図であり、(b)はp-Si層と裏面電極の界面を拡大した説明図である。

【符号の説明】

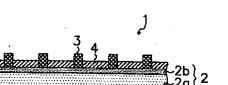
- 1 Si太陽電池
- 2 Siウエハ

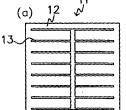
(a)

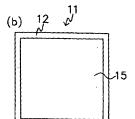
2 a n-Si層2 b p-Si層3 受光面電極4 反射防止膜

5 裏面電極

【図1】

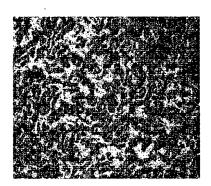




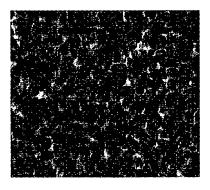


2d 2c 5d 5

【図3】



【図4】



【図5】

